

oder verschwindend bei Verwendung von Kaliumhydroxyd und Chlor-calcium.

Der gefüllte Apparat ist längere Zeit haltbar, ohne daß dadurch die im Röhrchen befindliche Trockensubstanz Schaden erlitte, da die Diffusion der Wasserdämpfe durch das angebrachte enge, hakenförmige Röhrchen bedeutend gehemmt wird. Nach zwei Verbrennungen ist die Erneuerung der Kalilauge erforderlich.

Als besondere Vorzüge seien hervorzuheben, daß der Apparat einteilig ist, keine Gummiverbindungen und auch, abgesehen von einem Glasstopfen, keine Schlitze aufweist, sowie daß er stabil und nicht leicht zerbrechlich ist. Infolge seines symmetrischen Aufbaues läßt sich das vor dem Wägen übliche Abwischen leicht bewerkstelligen.

35. A. Windaus:

Über die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin.

[Aus der Medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]

(Eingeg. am 23. Dezember 1908; mitget. in d. Sitzung von Hrn. G. Lockemann.)

Im Jahre 1901 machte Ransom¹⁾ die wichtige Entdeckung, daß die blutkörperchenlösende Wirkung des Saponins durch einen Zusatz von Cholesterin aufgehoben wird, und er schloß daraus, daß »eine Art Affinität oder ein Löslichkeitsverhältnis« zwischen dem Saponin und dem Cholesterin bestehe. Die Beobachtung, daß ein normaler Bestandteil des Organismus eine solche entgiftende Wirkung zu entfalten vermochte, erregte weitgehendes Interesse und wurde alsbald an anderen hämolytischen Stoffen nachgeprüft. Hierbei ergab es sich, daß nicht nur die Saponine, sondern auch Bienengift, Kreuzspinnengift, Schlangengift, sowie Bakteriengifte beim Behandeln mit Cholesterin ihre blutkörperchenlösende Wirkung einbüßen.

Ob diese Entgiftung durch eine chemische Reaktion oder durch einen physikalischen Vorgang (z. B. Adsorption) bedingt sei, war zunächst zweifelhaft. So schrieb im Jahre 1905 O. Pascucci²⁾, es könne vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich hier »um eine einfache Lösungsverwandtschaft oder um chemische Affinität im üblichen Wortsinne« handele. Und doch würde eine endgültige Entscheidung dieses Problems großes Interesse besitzen, weil es sich nach Arr-

¹⁾ Deutsch. mediz. Wochenschrift 1901, 194.

²⁾ Hofmeisters Beitr. 6, 543.

henius um Vorgänge handelt, die der Neutralisation von Toxin durch Antitoxin analog verlaufen.

Einen Fortschritt brachten die Arbeiten von Hausmann¹⁾, sowie von Abderhalden und Le Count²⁾. Diese Forscher beschäftigten sich mit der Frage, ob die eigenartige Wirkung des Cholesterins an das intakte Vorhandensein bestimmter Gruppen in seinem Molekül geknüpft sei und fanden, 1. daß die Pflanzen-Cholesterine ebenso wirksam sind, wie das tierische Cholesterin, 2. daß diejenigen Derivate des Cholesterins, bei denen die Doppelbindung besetzt ist, schwächer wirken, als ihre ungesättigten Muttersubstanzen, und 3. daß die Cholesterylester, die keine freie Hydroxylgruppe mehr besitzen, gänzlich wirkungslos sind.

Diese Arbeiten scheinen darauf hinzudeuten, daß chemische Momente bei der Entgiftung hämolytischer Substanzen durch Cholesterin eine Rolle spielen. Zu derselben Ansicht gelangten auch Kobert³⁾, sowie Madsen und Noguchi⁴⁾; sie vermochten das in Wasser unlösliche Cholesterin in einer wäßrigen Saponinlösung aufzulösen und nahmen in dieser physiologisch unwirksamen Lösung die Existenz einer sehr labilen Saponin-Cholesterin-Verbindung an. Allerdings bleibt die Möglichkeit offen, daß es sich nur um eine kolloidale Auflösung des Cholesterins handelt, und es fehlt bis jetzt der exakte Nachweis für die Existenz eines Saponin-cholesterids.

Vor kurzem habe ich darum einige Experimente angestellt, um die vermuteten Verbindungen zwischen Saponin und Cholesterin in einwandsfreier Form darzustellen und zu charakterisieren, und habe hierfür unter den Saponinen das Digitonin⁵⁾ ausgewählt, weil es es leicht und schön krystallisiert, und weil seine Formel innerhalb enger Grenzen festgestellt ist⁶⁾.

¹⁾ Hofmeisters Beitr. **6**, 567.

²⁾ Ztschr. für exper. Path. und Ther. **2**, 199.

³⁾ R. Kobert, Die Saponine, Stuttgart 1904.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1905**, 1 1265.

⁵⁾ Das Digitonin verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Kiliani. Einige Versuche wurden auch mit dem Digitonin der Firma E. Merck ausgeführt.

⁶⁾ Aus den Untersuchungen Kilianis und seiner Mitarbeiter ergibt sich für das Digitonin die Formel $C_{54}H_{92}O_{28}$ oder $C_{55}H_{94}O_{28}$. Diese gründet sich auf Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Glykosids selbst (diese Berichte **24**, 341 [1891] und **32**, 341 [1899]), sowie auf die quantitative Bestimmung seiner Spaltstücke. Bei der Hydrolyse zerfällt es nämlich in 4 Moleküle Hexose und 1 Molekül Digitogenin. Die Formel $C_{30}H_{48}O_6$ oder $C_{31}H_{50}O_6$ für das Digitogenin ist durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der Substanz selbst, sowie ihrer Derivate bestimmt (diese Berichte **32**, 2202 [1899] und **34**, 3562 [1901]).

Digitonin-cholesterid.

Tatsächlich gelingt es außerordentlich leicht, eine Umsetzung zwischen Digitonin und Cholesterin zu erzielen. Man braucht nur alkoholische Lösungen der beiden Substanzen zusammen zu gießen, und man erhält sofort einen in feinen Nadeln krystallisierenden Niederschlag, der aus einer Verbindung von Digitonin und Cholesterin besteht. Für die Darstellung verfährt man am besten folgendermaßen: 1 g Digitonin wird in 100 ccm 90-prozentigem Alkohol gelöst und mit 0.4 g Cholesterin in 60 ccm 95-prozentigem Alkohol versetzt. Es ist vorteilhaft, die Lösungen heiß zusammen zu geben; der Niederschlag tritt dann erst nach einigen Sekunden auf und besteht aus größeren, besser ausgebildeten Krystallen, die unter dem Mikroskop aus Rosetten von Nadeln zusammengesetzt erscheinen. Nach einstündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet. Durch Auflösen in 120 ccm kochendem Methylalkohol und vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser läßt er sich leicht und ohne Zersetzung umkrystallisieren. Leicht löslich ist er in Pyridin; 100 ccm Methylalkohol lösen bei 18° etwa 0.47 g, 100 ccm 95-prozentiger Alkohol lösen bei 18° nur 0.014 g, bei 78° etwa 0.16 g, 100 ccm 50-prozentiger, kochender Alkohol lösen 0.03 g. In kaltem Wasser, in Aceton, Äther, Essigäther und Benzol ist die Verbindung unlöslich. Als Cholesterinderivat gibt sie sich dadurch zu erkennen, daß sie in typischer Weise die Liebermann - Burchardsche Cholestanolprobe liefert¹⁾.

Die lufttrockne Verbindung enthält Krystallwasser, das langsam bei 110° abgegeben wird. In getrocknetem Zustand ist sie außerordentlich hygroskopisch; bei der Analyse erwies sie sich als sehr schwer verbrennlich.

0.1546 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3518 g CO₂, 0.1191 g H₂O.

C₈₂H₁₄₀O₂₉. Ber. C 61.93, H 8.88.

Gef. » 62.06, » 8.62.

Wie die Analyse mit Sicherheit beweist, vereinigen sich 1 Molekül Digitonin und 1 Molekül Cholesterin ohne Wasseraustritt zu einer Anlagerungsverbindung:



Bei der Reaktion zwischen Digitonin und Cholesterin handelt es sich also um die Bildung einer »Molekularverbindung«, vergleichbar etwa den Komplexen, wie sie Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen liefert. Das Digitonin-cholesterid muß zweifellos als ein chemisches Individuum, nicht etwa als Adsorptionsverbindung aufgefaßt werden.

¹⁾ Einen Schmelzpunkt besitzt das Cholesterid nicht; beim Erhitzen über 240° zersetzt es sich allmählich.

Was die Festigkeit dieses Komplexes betrifft, so wurde festgestellt, daß es auch bei andauernder Extraktion mittels Äther nicht gelang, demselben das gebundene Cholesterin zu entziehen. Das Digitonin-cholesterid ist also sicher weit beständiger, als die von Kobert und von Madsen untersuchten Produkte, die unter diesen Bedingungen ihr Cholesterin wieder abgaben. Um zu prüfen, ob das Digitonin-cholesterid in Lösung überhaupt merklich in seine Komponenten dissoziiert sei, bin ich folgendermaßen verfahren:

1 g Additionsprodukt wurde mit 100 ccm Methylalkohol 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann wurde die Lösung in ein Gemisch von 400 ccm Äther und 400 ccm Wasser gegossen und umgeschüttelt; hierbei sollte der Äther das durch Dissoziation frei gewordene Cholesterin aufnehmen, während das Digitonin in die wäßrig-alkoholische Schicht übergehen sollte; der Äther wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und abdestilliert; er hinterließ einen Rückstand, der 0.016 g wog und nach dem Umkrystallisieren die Eigenschaften des freien Cholesterins besaß. Aus diesem Versuche folgt also, daß in heißem Methylalkohol tatsächlich eine Dissoziation des Komplexes stattfindet, die indessen nur ziemlich gering ist. Exakte Messungen, die Größe dieser Dissoziation zu bestimmen, wurden nicht ausgeführt.

Vor allem war es nunmehr notwendig, das Verhalten der Additionsverbindung gegenüber roten Blutkörperchen kennen zu lernen. Hr. Dr. Fühner hat die Liebenswürdigkeit gehabt, quantitative Versuche in dieser Richtung anzustellen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle vielmals danken möchte. Er arbeitete mit methylalkoholischen Lösungen von Digitonin und Digitonin-cholesterid und vermochte festzustellen, daß das Digitonin in der Komplexverbindung tatsächlich entgiftet ist und nicht mehr das höchst energische hämolytische Vermögen besitzt, das dem freien Digitonin zukommt. Es folgt hieraus, daß die mitgeteilten Beobachtungen über die Komplexbildung zwischen Digitonin und Cholesterin ausreichen, um die entgiftende Wirkung des Cholesterins auf Digitonin zu erklären.

Verbindungen zwischen Digitonin und anderen Alkoholen.

Ich habe weiter das Verhalten des Digitonins zu anderen Alkoholen aus der Cholesterin-Reihe untersucht. Wie Hausmann gefunden hat, wirken die Phytosterine auf Saponin ein gleicher Weise entgiftend, wie das tierische Cholesterin. Ich habe mich überzeugt, daß sie auch ganz ähnliche Komplexverbindungen liefern.

Die Additionsverbindung zwischen Digitonin und Phytosterin (= Sitosterin) wurde in der oben beim Cholesterin beschriebenen

Weise bereitet; sie fällt nahezu quantitativ aus, krystallisiert in dünnen Nadeln und zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Digitonincholesterid.

0.1465 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3340 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₈₂H₁₄₀O₂₉ (= C₅₅H₉₄O₂₈ + C₂₇H₄₈O). Ber. C 61.93, H 8.88
Gef. » 62.18. » 8.95.

Sehr ähnlich ist auch das Reaktionsprodukt zwischen Digitonin und Stigmasterin C₃₀H₄₈O¹⁾. Es krystallisiert in feinen Nadeln und ist noch schwerer löslich als das Phytosterinderivat.

0.1476 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3395 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

C₈₅H₁₄₂O₂₉ (= C₅₅H₉₄O₂₈ + C₃₀H₄₈O). Ber. C 62.69, H 8.79
Gef. » 62.73, » 8.98.

Auch einige gesättigte Cholesterinderivate habe ich geprüft. Das β -Cholestanol²⁾, das normale Reduktionsprodukt des Cholesterins, wurde nach der Methode von Willstätter³⁾ bereitet und in der üblichen Weise mit Digitonin umgesetzt. Es entsteht auch hier fast sofort eine in sternförmig angeordneten Nadeln krystallisierende Anlagerungsverbindung. Sie ist etwas leichter löslich als das Digitonincholesterid. 100 ccm kochender 95-proz. Alkohol lösen etwa 0.21 g.

0.1644 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3745 g CO₂, 0.1307 g H₂O.

C₈₂H₁₄₂O₂₉ (= C₅₅H₉₄O₂₈ + C₂₇H₄₈O). Ber. C 61.85, H 8.99
Gef. » 62.13, » 8.89.

Also auch hier vereinigen sich 1 Mol. Digitonin und 1 Mol. Dihydrocholesterin. Mir scheint es, daß die Analysen der vier verschiedenen Komplexverbindungen des Digionins eine weitere wesentliche Stütze für die Formel dieses Saponins abgeben.

Auch mit Koprosterin gibt das Digitonin ein ziemlich schwer lösliches Additionsprodukt, das leicht krystallisiert.

Sehr merkwürdig ist es nun, daß sich das α -Cholestanol⁴⁾ (= Cyclocholesterin⁵⁾) ganz anders verhält wie das β -Cholestanol: 0.50 g α -Cholestanol in 75 ccm 95-prozentigem Alkohol wurde mit 2 g Digitonin in 150 ccm 90-prozentigem Alkohol versetzt; es trat keine Abscheidung ein; nach 24-stündigem Stehen wurde die Lösung in ein Gemisch von 400 ccm Äther und 400 ccm Wasser gegossen, der Äther zweimal mit Wasser gewaschen und eingedunstet. Er hinterließ einen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 0.48 g wog, bei 118—119° schmolz und aus reinem α -Cholestanol bestand; bei diesem Ver-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4380 [1906].

²⁾ Diese Berichte **39**, 884 [1906] und **41**, 544 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 2199 [1908].

⁴⁾ Diese Berichte **39**, 884 [1906]. ⁵⁾ Diese Berichte **40**, 2637 [1907].

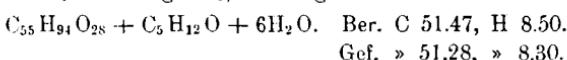
sueh wird also das α -Cholestanol in freiem Zustand fast quantitativ zurückgewonnen, und es folgt daraus, daß es keine (oder höchstens eine sehr labile) Molekularverbindung mit dem Digitonin eingeht.

Um das eigenartige Verhalten des Digitonins zu den Cholesterin-alkoholen dem Verständnis näher zu bringen, war es erwünscht zu prüfen, ob dieses Saponin auch gegenüber anderen Alkoholen ein solches Additionsvermögen zeigen würde. Dies ist nun tatsächlich der Fall, nur sind die entstehenden Anlagerungsverbindungen weder so schwer löslich noch so beständig wie die Digitonin-cholesteride; doch ist dies gewiß kein prinzipieller Unterschied, da ja auch Krystallwasser, Krystallalkohol, Krystalläther, Krystallchloroform usw. sehr verschieden fest gebunden sein können.

Die Existenz solcher Additionsprodukte hatte schon Houdas¹⁾ behauptet, freilich ohne Mitteilung von Beleganalysen. Kiliani²⁾ glaubte jene allgemeine Angabe bestreiten zu müssen, weil ihm die Analyse des aus 85-prozentigem Alkohol krystallisierten Digitonins Werte lieferte, welche nur durch Annahme von Krystallwasser, nicht aber von Krystallalkohol erklärlich sind. Ich habe aber gefunden, daß tatsächlich höher molekulare Alkohole nebst Krystallwasser vom Digitonin gebunden werden.

Digitonin-Amylalkohol: Dieses Produkt wurde nach der Vorschrift von Houdas bereitet, mit Alkohol ausgewaschen und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur zu konstantem Gewicht getrocknet. Daß der Amylalkohol in das Molekül der Verbindung eingetreten ist, läßt sich leicht zeigen, da sie beim Kochen mit Wasser Amylalkohol abgibt.

0.7060 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 110° 0.0979 g an Gew. — 0.1711 g Sbst. (lufttrocken): 0.3217 g CO₂, 0.1270 g H₂O.



Verlust beim Trocknen (C₅H₁₂O + 6H₂O). Ber. 14.02. Gef. 13.86.

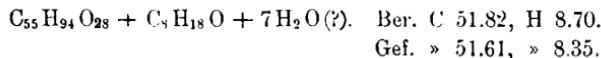
Digitonin-Octylalkohol³⁾ wurde ebenso bereitet wie die Amylalkoholverbindung. Das lufttrockne Präparat, das in etwas größerer Menge dargestellt wurde, gibt beim Kochen mit Wasser Octylalkohol ab, der mit den Wasserdämpfen übergeht^{4).}

¹⁾ Compt rend. **113**, 648. ²⁾ Diese Berichte **24**, 3951 [1891].

³⁾ Sekundärer Octylalkohol von Kahlbaum.

⁴⁾ Es wäre interessant zu prüfen, ob die hämolytische Wirkung des Digitonins durch einen Zusatz des ebenfalls stark hämolytischen Octylalkohols abgeschwächt wird.

0.4603 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 140° 0.0811 g. — 0.1689 g Sbst. (lufttrocken): 0.3196 g CO₂, 0.1260 g H₂O.



Verlust beim Trocknen (C₈H₁₈O + 7H₂O). Ber. 17.55. Gef. 17.62.

Weiter habe ich mich durch qualitative Versuche überzeugt, daß sich Digitonin auch mit Linalool, Geraniol und Sabinol zu kry-stallisierten Verbindungen vereinigt. Nach Houdas gilt dasselbe auch für Phenol.

Digitonin und Cholesteryl ester.

Zum Schluß sei noch kurz über das Verhalten der Cholesteryl-ester zu Digitonin berichtet. Eine gesättigte Lösung von Cholesteryl-acetat in 95-prozentigem Alkohol gibt mit einer eben solchen Digitonin-lösung keine Fällung. Ebenso verhalten sich das Cholesterylisobutyrat und das Cholesterylpalmitat. Entweder treten also die Ester nicht in Reaktion mit dem Digitonin oder die entstehenden Verbindungen sind ziemlich leicht löslich. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, habe ich 0.42 g Isobutyrat mit 2.0 g Digitonin in 400 ccm absolutem Alkohol aufgelöst und 24 Stunden stehen gelassen; dann wurde mit 600 ccm Wasser und 600 ccm Äther versetzt und umgeschüttelt; das in Äther unlösliche Digitonin geht in die alkoholisch-wäßrige Lösung, der in verdünntem Alkohol unlösliche Ester geht in den Äther. Der Äther wurde zweimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und abdestilliert; er hinterließ beim Verdunsten 0.42 g Rückstand, der beim Umkristallisieren 0.396 g reines Cholesterylisobutyrat lieferte. Damit ist erwiesen, daß eine unter den angewandten Bedingungen beständige Verbindung zwischen Digitonin und Cholesterylisobutyrat nicht existiert. In guter Übereinstimmung steht damit die Tatsache, daß Cholesteryl ester nicht entgiftend auf Saponine wirken.

Die Beobachtung, daß Cholesteryl ester sich nicht mit Digitonin verbinden, hat mich auch einen Weg finden lassen, das Digitonin-cholesterid in einfacher Weise zu spalten. Beim Kochen des Komplexes mit Essigsäureanhydrid gelingt es nämlich, das gebundene Cholesterin zu acetylieren und nunmehr glatt durch Äther als Cholesterylacetat herauszulösen.

Die hier mitgeteilten Befunde gestatten eine Reihe von Anwendungen, die möglicherweise in dem einen oder anderen Fall nützlich sein können. Zunächst läßt sich die neue Reaktion zum Nachweis des Cholesterins verwenden. 0.001 g Cholesterin in 1 ccm 95-prozentigem Äthylalkohol gibt mit einigen Tropfen einer 1-prozentigen alkoholischen Digitoninlösung fast sofort eine Fällung; aber

selbst 0.0001 g Cholesterin in 1 ccm 90-prozentigem Alkohol gibt noch eine deutliche, wenn auch schwache Reaktion. Auch zur Abscheidung des Cholesterins aus Gemischen, sowie zur quantitativen Bestimmung dieses Alkohols kann die Fällung mittels Digitonin gute Dienste leisten.

Weiter gestattet die Reaktion eine qualitative Unterscheidung, sowie eine quantitative Trennung von Cholesterin und Cholesterinesteru, was wegen des gleichzeitigen Vorkommens von Cholesterin und Cholesterinestern im Organismus ein gewisses Interesse besitzt.

Auch zur Reinigung von Glykosiden mag das Verfahren bisweilen verwendbar sein. In einem Falle habe ich schon davon Gebrauch gemacht: Die Firma E. Merck (Darmstadt) bringt ein in Wasser lösliches Herzgift, das Digitalein, in den Handel; aus diesem Digitalein lassen sich mittels einer alkoholischen Cholesterinlösung über 40 Prozent Digitonin aussäubern und entfernen; hierdurch kann also auf sehr einfache Weise eine wesentliche Reinigung des Digitaleins erzielt werden.

Anhang.

Ich habe mich darauf beschränkt, am Beispiel des Digitonins die chemischen Vorgänge etwas ausführlicher zu studieren, die bei der Entgiftung der Saponine durch Cholesterin eintreten; durch einige wenige Versuche habe ich mich aber überzeugt, daß auch andere Saponine mit dem Cholesterin Additionsprodukte liefern; doch besitzen dieselben im allgemeinen nicht so schöne Eigenschaften, wie die Digitoninderivate.

Das Solanin-cholesterid ist sehr schwer löslich in Alkohol, zeigt aber nur geringe Krystallisationsfähigkeit.

Das Cyclamin-cholesterid¹⁾ krystallisiert in kleinen, sehr feinen Nadelchen; bei der Extraktion mit Äther gibt es das gebundene Cholesterin wieder ab, ist also weit weniger beständig als das Digitonin-cholesterid. Auch mit anderen Alkoholen, z. B. mit Octylalkohol, gibt das Cyclamin in Wasser unlösliche, krystallisierte Additionsprodukte. Von dem Cyclamin-cholesterid habe ich zwei Analysen ausgeführt.

0.1823 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.4347 g CO₂, 0.1473 g H₂O. — 0.1549 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.3707 g CO₂, 0.1270 g H₂O.

Gef. C 65.03, 65.27, H 9.03, 9.17.

Unter der Annahme, daß auch in dem Cyclamin-cholesterid 1 Mol. Cyclamin und 1 Mol. Cholesterin verbunden sind, gestatten diese Analysen die Molekulargröße des Cyclamins zu berechnen, über welche

¹⁾ Aus Cyclamin crystallisatum von E. Merck.

bisher nichts Sichereres bekannt ist. Das Cyclamin besitzt auf Grund der Elementaranalyse etwa die Formel $(C_2H_3O)_x$; die Formel des Komplexes muß dann $(C_2H_3O)_x + C_{27}H_{46}O$ sein; die Analyse des Additionsproduktes ist nur mit der Formel $(C_2H_3O)_{18} + C_{27}H_{46}O$ oder mit einer sehr ähnlichen Formel vereinbar. Das Cyclamin müßte also etwa die Formel $C_{36}H_{54}O_{18}$ (oder besser $C_{36}H_{56}O_{18}$) und der Komplex etwa die Formel $C_{63}H_{102}O_{19}$ besitzen; für diese Formel berechnen sich

C 65.02, H 8.84.

Die Formel $C_{36}H_{56}O_{18}$ ist früher von Michaud¹⁾ aufgestellt worden, während die von Plzák²⁾ befürwortete Formel $C_{25}H_{42}O_{12}$ mit der Analyse des Cholesterids nicht vereinbar ist.

Ich habe diese letzten Beobachtungen nur angeführt, weil die Analysen der Saponin-cholesteride, wie ich glaube, in einzelnen Fällen Anhaltspunkte für die Molekulargröße der Saponine liefern könnten.

36. F. W. Semmler: Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über die Konstitution von Camphen: seine Oxydation mit Ozon.)

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. Januar 1909.)

Je nach der Darstellung des Camphens $C_{10}H_{16}$ aus Isoborneol oder aus Pinenhydrochlorid usw. werden seine physikalischen Daten, namentlich der Schmelzpunkt (um 50°) etwas verschieden angegeben. Schon aus diesem Grunde glaubte man, daß das Camphen nicht einheitlich sei; besonders wurden aber einige Forscher in dieser Ansicht durch die chemische Untersuchung, namentlich durch die Aboxydation mit Kaliumpermanganat, bestärkt³⁾. Wagner, Moycho und Zienkowski erhielten bei dieser Oxydation des Camphens außer α -Oxy-camphenilansäure eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$, die Camphen-campfersäure; die Bildung dieser zweibasischen Säure schreiben diese Forscher der Anwesenheit des Isocamphens (vergl. Formel VII) zu, das die doppelte Bindung im Kern zwischen C₂ und C₃ habe. Danach müßte die Camphen-campfersäure eine substituierte Glutarsäure sein, womit die Unmöglichkeit, durch Destillation aus ihrem Calciumsalz ein Keton zu erhalten, übereinstimmen würde. Daß aber die zwei-

¹⁾ Jahresberichte **1887**, 2305. ²⁾ Diese Berichte **36**, 1761 [1903].

³⁾ Besonders Moycho und Zienkowski, diese Berichte **37**, 1032 [1904] und Ann. d. Chem. **314**, 17; dieser Ansicht schließt sich auch Wallach an.